

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-003081
(43)Date of publication of application : 08.01.1990

(51)Int.Cl. G03H 1/02
C08F 2/44
C08F 2/48
G03F 7/004

(21)Application number : 01-005068 (71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO
(22)Date of filing : 13.01.1989 (72)Inventor : MONROE BRUCE M
SMOTHERS WILLIAM K

(30)Priority

Priority number : 88 144355 Priority date : 15.01.1988 Priority country : US

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND ELEMENT FOR REFRACTIVE INDEX IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an element with an image area having a refractive index different from that of a non-image area after exposure to chemical radiation by using specified components in a specified weight ratio.

CONSTITUTION: This compsn. contains 25-75wt.% solvent-soluble thermoplastic polymer binder, 5-60wt.% liq. ethylenic unsatd. monomer and 0.1-10wt.% optical initiator system initiating the polymn. of the unsatd. monomer when exposed to chemical radiation, has high shelf stability and forms an index image when exposed to chemical radiation. A photosensitive element having superior sensitivity to chemical, radiation and forming a high luminance hologram is obtd. using this compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願番号

特公平6-100827

(24) (44)公告日 平成6年(1994)12月12日

(51) Int.Cl.⁵
G 0 3 F 7/004
G 0 3 H 1/02

識別記号 521
内整理番号 8106-2K

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平1-5068

(22)出願日 平成1年(1989)1月13日

(65)公開番号 特開平2-3081

(43)公開日 平成2年(1990)1月8日

(31)優先権主張番号 144, 355

(32)優先日 1988年1月15日

(33)優先権主張国 米国(US)

審判番号 平4-22285

(71)出願人 99999999

イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・
アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウエア州ウイルミント
ン・マーケットストリート1007

(72)発明者 ブルース・マルカム・モンロウ
アメリカ合衆国デラウエア州(19810)ウ
イルミントン、メイブルシエイドレイン
3030

(74)代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

審判の合議体

審判長 石井 勝徳
審判官 川上 義行
審判官 小菅 一弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】屈折率像形成用光重合性組成物及びエレメント

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】唯一の処理工程として活性線に露光し以後の溶媒処理なしで屈折率像を形成する実質的に固体の光重合性組成物であって、

(a) 溶媒可溶性、熱可塑性重合体結合剤25~75重量%、

(b) (i) 100°C以上の沸点を有し且つ付加重合可能*



(式中R₁及びR₂はそれぞれ1~10の炭素原子のアルキルであり、R₃はH又は8~16の炭素原子のアルキルであり、R₄はH又はCH₃であり、xは1~4であり、yは2

2

*な液体エチレン系不飽和单量体と(ii)固体不飽和单量体との混合物5~60重量%、

(c)活性線に露光すると前記不飽和单量体の重合を活性化する光開始剤系0.1~10重量%、及び

(d)磷酸トリス(2-エチルヘキシル)、トリ酪酸グリセリル及び一般式



~20でありそしてzは1~20である)を有する化合物よりなる群から選択される可塑剤より本質的になり、そして上記光重合性組成物の層から

ホログラフィーによって形成された約1000本/mmの空間周波数を有する透過格子を632.8nmの活性線照射で測定した場合少なくとも0.005の屈折率変調を有する光重合性組成物。

【請求項2】唯一の処理工程として活性線に露光し以後の溶媒処理なしで屈折率像を形成する実質的に固体の光重合性組成物であって、

(a) 溶媒可溶性、熱可塑性重合体結合剤25~75重量*



(式中 R_1 及び R_2 はそれぞれ1~10の炭素原子のアルキルであり、 R_3 はH又は8~16の炭素原子のアルキルであり、 R_4 はH又は CH_3 であり、 x は1~4であり、 y は2~20でありそして z は1~20である)を有する化合物よりなる群から選択される可塑剤

より本質的になり、そして(1)前記結合剤(a)あるいは(2)前記液体単量体(b)(i)及び前記固体単量体(b)(ii)のうちのいずれか一方はフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3個までの芳香族基を有するヘテロ芳香族基、塩素及び臭素よりなる群から選ばれた置換基を含み、そして前記結合剤(a)及び前記単量体(b)のうちの他方は前記置換基を有していない光重合性組成物。*



(式中 R_1 及び R_2 はそれぞれ1~10の炭素原子のアルキルであり、 R_3 はH又は8~16の炭素原子のアルキルであり、 R_4 はH又は CH_3 であり、 x は1~4であり、 y は2~20でありそして z は1~20である)を有する化合物よりなる群から選択される可塑剤

より本質的になり、そして下記光重合性組成物の層からホログラフィーによって形成された約1000本/mmの空間周波数を有する透過格子を632.8nmの活性線照射で測定した場合少なくとも0.005の屈折率変調を有する、実質的に固体の光重合性組成物を支持する基体からなる感光性エレメント。

【請求項4】唯一の処理工程として活性線に露光し以後★



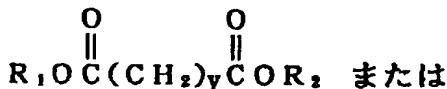
(式中 R_1 及び R_2 はそれぞれ1~10の炭素原子のアルキルであり、 R_3 はH又は8~16の炭素原子のアルキルであ

*%、

(b) (i) 100°C以上の沸点を有し且つ付加重合可能な液体エチレン系不飽和単量体と(ii) 固体不飽和単量体との混合物5~60重量%、

(c) 活性線に露光すると前記不飽和単量体の重合を活性化する光開始剤系0.1~10重量%、及び

(d) 磷酸トリス(2-エチルヘキシル)、トリ酪酸グリセリル及び一般式



※【請求項3】唯一の処理工程として活性線に露光し以後の溶媒処理なしで屈折率像を形成するための感光性エレメントであって、このエレメントが

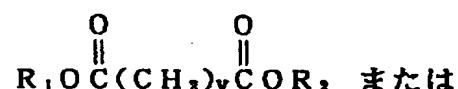
(a) 溶媒可溶性、熱可塑性重合体結合剤25~75重量%、

(b) (i) 100°C以上の沸点を有し且つ付加重合可能な液体エチレン系不飽和単量体と(ii) 固体不飽和単量体との混合物5~60重量%、

(c) 活性線に露光すると前記不飽和単量体の重合を活性化する光開始剤系0.1~10重量%、及び

(d) 磷酸トリス(2-エチルヘキシル)、トリ酪酸グリセリル及び一般式

20



★の溶媒処理なしで屈折率像を形成するための感光性エレメントであって、このエレメントが

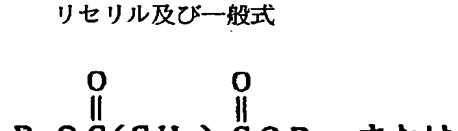
(a) 溶媒可溶性、熱可塑性重合体結合剤25~75重量%、

(b) (i) 100°C以上の沸点を有し且つ付加重合可能な液体エチレン系不飽和単量体と(ii) 固体不飽和単量体との混合物5~60重量%、

(c) 活性線に露光すると前記不飽和単量体の重合を活性化する光開始剤系0.1~10重量%、及び

(d) 磷酸トリス(2-エチルヘキシル)、トリ酪酸グリセリル及び一般式

40



り、 R_1 はH又は CH_3 であり、 x は1~4であり、 y は2~20でありそして z は1~20である)を有する化合物よ

りなる群から選択される可塑剤

より本質的になり、そして(1)前記結合剤(a)かあるいは(2)前記液体単量体(b)(i)及び前記固体単量体(b)(ii)のうちのいずれか一方はフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3個までの芳香族基を有するヘテロ芳香族基、塩素及び臭素よりなる群から選ばれた置換基を含み、そして前記結合剤(a)及び前記単量体(b)のうちの他方は前記置換基を有していない実質的に固体の光重合性組成物を支持する基体からなる、感光性エレメント。

【発明の詳細な説明】

本発明は固体の像形成組成物及び露光後、非像領域と異なった屈折率を有する像領域を有するエレメントに関する。更に詳細には、本発明は、この屈折率像がホログラムである上記の系に関する。

「像記録」の用語は、記録媒体中に光吸収の空間パターンを形成する方法を意味するものとされている。

しかし、より広い意味では「像」なる語は、試料中を通過する光の所望の変調を生じさせるような試料の光学的性質の空間変化を意味している。一般に屈折率像、そして特にホログラムは、像を通過する光ビームの振幅ではなく、位相を変調するが、通常位相ホログラムといわれる。位相ホログラム像記録系は記録媒体中に光学的吸収ではなく変動する屈折率の空間パターンを作り、かくして光を吸収することなしにそれを変調することができる。

この形式の屈折率像はまた外見上は吸収像にあまり似ていないいくつかの光学エレメント又はデバイスを包含する。これらの例には、ホログラフィーレンズ、回折格子、鏡、及び光学的導破管などがある。

ホログラフィーは、光学的情報記憶の1形態である。その一般原理は、いくつかの文献、例えばSCIENTIFIC AMERICAN,212,6号,24~35(1965年6月)中E.N.レイス及びJ.アバトニーカスによる「レーザーによる写真」に記載されている。要約すると、写真撮影された物体又は像形成された物体、例えばレーザーからのコヒーレント光を照射し、そして感光性記録媒体例えば写真用乾板を物体からの反射光を受けるように位置決めする。物体上の各点では、光が記録媒体全体に向けて反射し、記録媒体上の各点で物体全体から光を受け取る。この反射されてきた光は物体光として知られている。コヒーレント光の一部は、鏡により物体を通らずに記録媒体に直接入射する。この光は参照光として知られている。記録媒体に記録されるものは、記録媒体に入射する参照光と物体光との干渉により生じる干渉縞である。次に処理された記録媒体に光を照射してみると、照射源からの光はホログラムにより回折され、物体から記録媒体に元の物体光と同一の波面を再生し、その結果窓を通じた物体の実際の像と似たホログラムが視差により完全なる三次元の形で観察される。

参照光と対象光を記録媒体の同じ側から入射させて形成されるホログラムは、透過ホログラムとして知られる。記録媒体中の物体光と参照ビームとの相互作用により記録媒体面に対して垂直又は垂直に近い屈折率の異なった物体の縞が形成される。このホログラムを透過光により再生すると、これらの縞は、光を屈折して虚像を形成する。上記の透過ホログラムは、米国特許第3,506,327;米国特許第3,838,903及び米国特許第3,894,787(これらのおののおのは、参考文献として明細書に組み入れられる)

10 中に開示されているような当該技術において周知である方法によって得ることができる。

参照光及び物体光を記録媒体の反対側から両者がほぼ反対の方向に入射するようにして形成されるホログラムは、反射ホログラムとして知られる。記録媒体中物体光と参照光との相互作用により記録媒体の平面に対してほぼ平行な平面である屈折率が異なった物体の縞が形成される。ホログラムが再生されると、これらの縞は、入射光を観察者に反射させる鏡として作用する。その故に、このホログラムは、透過光よりもむしろ反射光で観察される。この型のホログラムの波長感度は極めて高いので、再生のために白色光を使用してよい。オフーアキス法(off-axis process)によって得られる反射ホログラムは、米国特許第3,532,406(これは参考文献として明細書に組み入れられる)中開示されている。

回折格子は最も簡単な透過ホログラムである。それは、2つのコヒーレント平面波のホログラムであり、単一のレーザービームを分割し、記録媒体においてこれらのビームを再び合体させることによってつくり出すことができる。

30 このコヒーレントでありかつ互に偏光されていない2つの平面波によって作られた干渉パターンは正弦波強度分布をもつ一組の均一に間隔がおかれた縞である。記録媒体に入射する時、それらは屈折率が正弦の変動を有する均一に間隔がおかれた一組の縞を作り、2つのビームの間の角度の2等分線に平行に配列されており、一般に回折格子といわれている。もしもこの2つの波が記録媒体の表面に関して等しい角度で入射し、記録媒体の同じ側で共に入射する場合には、この縞は媒体の表面に対して垂直であり、そして回折格子は非傾斜であるといわれる。

40 得られるホログラム格子は、それを通過する光が回折されるので、透過格子であるといわれる。この格子が縞の間の距離よりずっと厚い場合には、それは厚型といわれ一般に空間格子と呼ばれる。

回折格子は、その回折効率、即ち回折される入射光のパーセント並びにその厚さにより特性化される。一般に「カップル波理論」として知られる、厚いホログラム回折格子についての単純であるが有用な理論がコゲルニク(H.コゲルニク、厚いホログラムグレーティングについてのカップル波理論、Bell.syst.Tech.J.,48,2909~294

50 7,1969)によって開発されている。この理論は、回折効

率、格子厚み、入射光の波長、並びに入射活性線の角度の間の関係を取扱う。屈折率記録系についてこの理論の有用な考案は、トミリンソン及びチャンドロスによる論文のII節中提示されている（W.J.トミリンソン及びE.A.チャンドロス、有機光化学屈折率像記録系、Adv. in photochem., 12巻、J.N.ピット、ジュニア、G.S.ハモンド、並びにK.ゴリニック編、ウイリーーインターライエンス、ニューヨーク、1980、201~281頁）。

屈折率変調は、ホログラム又は屈折率像を有する他の記録媒体の像及び非像部分の間の屈折率の変化の定量的尺度である。回折格子の場合には、屈折率変調は、ホログラフィー像が記録される時得られる記録媒体内の屈折率の正弦変調の振幅の尺度である。記録媒体について、屈折率変調、或いはインデックス変調は、媒体中格子をホログラフィーによって形成し、コゲルニクのカップル波理論及び形成された格子の測定されたバラメーター、即ち、回折効率、媒体の厚さ等を使用してインデックス変調を計算することによって最もよく決定される。

種々の材料が体積ホログラムを記録するために使用されている。より重量なものの中には次のものがある：ハロゲン化銀エマルジョン、硬化重クロム酸ゼラチン、強誘電性結晶、光重合体、フォトクロミックス及びフォトジクロイックス。これらの材料の特性は、L.ソリマー及びD.J.クックによるVolume Holography and Volume Gratings、アカデミックス・プレス、ニューヨーク、1981年、10章、254~304頁中示されている。

重クロム酸ゼラチン系は、体積ホログラムを記録するために最も広く使用される材料である。この材料は、その高い回折効率及び低ノイズ特性の故に普遍的な選択になっている。しかし、この材料は、貯蔵寿命が短かく、かつ湿式処理を必要とする。感光板を新らかに調製されるか、或いは予め硬化されたゼラチンが使用されなければならない。湿式処理は、追加の工程がホログラムの調製の際必要とされ、又処理の間にゼラチンの膨潤及び次の収縮のためホログラムの変化をおこすことがある。ホログラムがつくられるたびに新らかに感光板を調製すること及び湿式処理に伴なう問題は、重クロム酸処理のゼラチンを用いて再現性を達成することをきわめて困難にしている。

いくつかの処理工程を必要とするハロゲン化銀、液体光重合体、或いは重クロム酸処理コロイドから初期のホログラムが調製されたが、1回処理工程のみを必要とする固体光重合性エレメントが提案されている。ハウ氏への米国特許3,658,526は、1回工程法により固体光重合性層から安定な高分解能ホログラムの製造を開示しており、その際ホログラフィー情報を保持する活性線への光重合性層の1回の像露光によって永久的屈折率画像が得られる。形成されるホログラフィー像は、引き続く均一な活性線露光によって破壊されず、むしろ定着又は増強される。

ハウ氏によって提案された固体光重合性層は、先行技術に比して多くの利点を与えるとするものであるが、その効率は低い。これらの層は典型的には0.001~0.003の範囲の変調の屈折率を有する。その結果、光重合体のみの薄い層中形成される再構築されたホログラフィー像は限られた輝度しか有しない。光重合体の比較的厚い層を用いることによって輝度を増大させることができるが、この解決の結果は、視覚に対して実質的な低下となり、製造者に対してはるかに多量の光重合体を使用させる結果となる。ハウ氏によって提案されている被覆された層は、一般に速度及び回折効率の損失なしに室温において長時間貯蔵することができないことも留意されるべきである。かくして、ホログラフィーを含む、屈折率像形成用の改良された光重合体組成物及びエレメントに対する必要性が存在し続けている。

本発明は、貯蔵安定性、固体、光重合性組成物及び活性線に改善された反応を有し、改善された輝度のホログラムを生じる感光性エレメントを提供する。更に詳細には、1実施態様において本発明は、唯一の処理工程として活性線に露光すると屈折率像を形成する実質的に固体の光重合性組成物であって、本質的に

(a) 25~75%の溶媒可溶性、熱可塑性重合体結合剤；
(b) 5~60%の液体エチレン系不飽和単量体（該単量体は、100°Cより高い沸点を有し、付加重合ができる）

(c) 0.1~10%の、活性線に露光すると該不飽和単量体の重合を活性化する光開始剤系

〔ただし該百分率は、成分(a)、(b)及び(c)の全結合剤、不飽和単量体及び光開始剤系の重量百分率であり、この組成物は、ミリメートルあたり約1000ラインの空間周波数を有する透過格子から632.8nmの活性線を用いて決定して少なくとも0.005の屈折率変調を有し、この透過格子は該組成物の層からホログラフィーによって製造される〕

よりなる組成物を提供する。

本発明の組成物について屈折率は、コゲルニクのカップル波理論を使用して、632.8nmの活性線を用いて測定された回折効率及び各組成物の層中ホログラフィーによって形成された格子の層の厚さ（ただしこのグレーティングは、mmあたり約1000本、即ちmmあたり900~1100本の空間周波数を有する）から計算される。この方法及び後に定義されるとおりの一定の条件を使用すると、本発明の材料の場合の屈折率変調は、先行技術のものから区別される。

本発明の好適な1実施態様においては、成分(a)及び(b)は、重合体材料(a)か又は液体単量体(b)の一方がフェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、臭素原子、並びにそれらの混合物よりなる群から選択される置換分を有し、他方の成分が該基又は原子を実質的に含

まないように選択される。

本発明の別の1実施態様においては、固体の光重合性組*



(式中 R_1 及び R_2 は、おのおの1~10の炭素原子のアルキルであり、 R_3 は、H又は8~16の炭素原子のアルキルであり、 R_4 は、H又は CH_3 であり、 x は1~4であり、 y は2~20であり、 z は1~20である)を有する化合物よりなる群からとられる液体可塑剤を含有する。

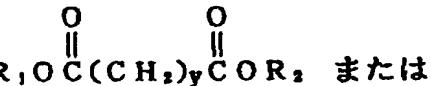
本発明の改善された光重合性組成物は、実質的に固体であり、典型的には永久的基体に適用される層として使用される。この組成物は、任意の常法によって基体上に直接被覆してよく、或いはポリエチレンテレフタレートのような一時的な支持フィルムに剥離できるように接着されている光重合性の層よりなる貯蔵安定性の予め形成されたエレメントとしてそれに積層してよい。

光重合性層は熱可塑性組成物であり、それは活性線に露光すると、交さ結合又はより高い分子量の重合体を生成して組成物の屈折率及びレオロジー特性を変化させる。好適な光重合性組成物は、通常末端位置において、1つ又はそれ以上のエチレン系不飽和基を有する化合物の遊離ラジカル付加重合及び交さ結合が組成物を硬化し、不溶化する組成物である。光重合性組成物の感受性は、実用活性線源、例えば、可視光に対して組成物を感受性にする成分を含有することができる光開始剤系によって増強される。

常法では、本発明使用される間にフィルム又は積層物が持つ物理的性質が何であるかについて、結合剤は、実質的にドライ光重合性フィルム又は層の最も有意義な成分である。結合剤は、露光の前単量体及び光開始剤のための含有用媒体として作用し、ベースライン屈折率を提供し、露光後には、形成される屈折率像のために必要とされる物理的及び屈折率特性に寄与する。屈折率の外に粘着力、接着、柔軟性、混和性、引張り強度が、屈折率媒体中使用するのに結合剤が適しているかどうか決定する多くの性質のうちのいくつかである。本発明を実施するにあたっては種々の型の乾式フィルム光重合性エレメントは、それらが液体単量体を含有し、屈折率変調判定基準に適合しているかぎり、使用することができる。

これらの型のエレメントは、多種多様の透過性の基体上光重合性組成物を常法によって被覆することにより調製される。「基体」とは、任意の天然又は合成支持体、好適には柔軟性又は剛性フィルム又はシートの形態で存在することができるものを意味する。例えば、基体は、合成有機樹脂、或いは2種又はそれ以上の材料の複合物のシート又はフィルムであることができた。特定の基体は、ポリエチレンテレフタレートフィルム、例えば樹脂

* 成物は、第4の成分(d)として磷酸トリス(2-エチルヘキシル)、トリ酪酸グリセリル、並びに一般式



下塗り型ポリエチレンテレフタレートフィルム、火炎又は静電気放電処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム、ガラス、セルロースアセテートフィルム等を包含する。特定の基体は、包含される応用によって一般に決定される。

光重合性層は均一な厚さの固体シートであるが、次の3つの主成分から構成される：(A)固体、溶媒可溶性、予め形成された重合体材料；(B)付加重合して予め形成された重合体材料と実質的に異なった屈折率をもつ重合体材料を得ることができる、少なくとも1種の液体エチレン系不飽和単量体並びに(C)活性線によって活性化することができる光開始剤系。この層は固体組成物であるが、最終の均一処理(これは、通常活性線に更に均一露光することである)によって固定又は破壊されるまで、像露光の前、その間及びその後に各成分は相互拡散する。相互拡散は組成物中に不活性である本発明の可塑剤を配合することによって更に促進させることができる。液体単量体に加えてこの組成物は固体組成物中に相互拡散しそして、液体単量体と反応して予め形成された重合体材料の屈折率と異なった屈折率をもつ共重合体を形成することができる固体単量体成分を含有してもよい。

30 この組成物の単量体の像形成重合に起因する屈折率の変化は組成物の層中にホログラフによって形成される格子バラメーターから計算される屈折率変調として最もよく測定される。この測定は、図中例示される30°ホログラフ格子系を使用して達成される。この系においては488nm及びTEM60において操作されるアルゴンイオンレーザー10がレーザービーム12を生じ、これは鏡14及び光束エレベーター16によりアーティラー18を通ってビームスプリッター20中に向けられ、そこでこのビームは、2つのほぼ等しいビームセグメント22に分けられる。各ビームセグメントは、鏡24によって反射され空間フィルター26及びコリメーター40を通って約30°の角度でガラスに取付けられた試料28の平面中被写域に至り、その2等分線は、格子ホログラム30を形成するように試料28の平面にほぼ垂直である。格子30形成は、He:Neレーザー34からの632.8nmのビームをブレーグ角において露光領域の中心を通すことによって実時間で測定され、試料28によってデフラクトされたレーザー光束32の強度が検出器36を用いてモニターされる。

本発明の実施においては、随意にはポリプロピレン、ポリエチレン、或いはポリエチレンテレフタレートカバー

シートによって保護されている、約10~60μmの厚さの固体の光重合性層が被覆されている柔軟性、透過性のポリエチレンテレフタレート支持シートよりなるフィルムエレメントが調製される。このフィルムエレメントの1区分を切り、カバーシート（存在する場合には）を除去し、次にガラスの表面にカバーのない層の表面を手で積層することによって4×5インチのガラスプレート上に取付ける。この層は固体であるが、その表面は、典型的には粘着性であり、ガラスの表面に容易に接着される。粘性がない場合には、熱及び圧力を使用してガラス基板の表面に光重合性層を積層してよい。典型的にはポリエチレンテレフタレートフィルム支持体は、積層物上そのまま残され、取扱い及び露光操作の間層を保護する作用をする。

ガラスに取付けられた光重合性層28は、上述した30° ホログラフィー格子系中評価され、その際発生するコリメーター処理された光束38の強度比は約1:1に保たれ、絶対強度は、光束38あたり3~10mW/cm²の範囲である。各発生ビーム38の直径は大体1cmである。光重合性層28 *

$$M = \frac{\lambda \cos \theta_0 \sin^{-1}(\eta)^{1/2}}{\pi d} \quad (2)$$

式中M=屈折率変調

λ = 自由空間中プローブ放射線波長 (632.8nm)

θ_0 = プローブ放射線と媒体の平面に垂直である線との間の記録媒体内の角度 ($\lambda = 632.8\text{nm}$ に対して $\theta_0 = 12.93^\circ$)

η = 格子の回折効率

d = 格子の厚さ

記録媒体内のプローブビームの内角 $\theta_0 = 12.93^\circ$ は、ス 30 ネルの法則：

$$\sin \theta_0 = n_0 \sin \theta_0 \quad (3)$$

及び Bragg の法則：

$$2 \Delta \sin \theta_0 = \lambda / n_0 \quad (4)$$

(式中 Δ はしまスペーシングであり、 n_0 は媒体の平均屈折率である) を使用してフィルム面に垂直である線と488nmの記録光束との間の外角 $\theta = 15^\circ$ から計算される。すべての計算において n_0 に対して 1.50 の値が使用される。

この特定された操作を使用して調製測定されたホログラフィーグレーティングは、典型的にはmmあたりほぼ1000ライン、即ち、mmあたり900~1100ラインの空間周波数を有する。本発明の目的に対しては、屈折率変調は、特定された操作によって調製された、mmあたりほぼ1000本の空間周波数を有する透過格子から、632.8nmのプローブ活性線を用いて測定された屈折率変調と定義される。この屈折率変調は空間周波数が実質的に異なり、異なったプローブ活性線を用いて測定される場合、或いは全体として異なった測定操作、例えば干渉顕微鏡分析法の操作と対照的である。

* は、50~600mJ/cm² の総露光に相当するビーム38の被写域で変調されたレーザー光線に4~32秒露光される。この像露光の後約1分に、2つの発生ビームの一方を使用して格子を約1~2分間再露光して全光重合性層28にわたって固定又は重合を完了させる。前に説明したとおり、He:Neレーザー34の非活性632.8nmのビーム32及び検出器36（これは、ストリップチャート記録計に連結されている干渉モデル212パワーメーターである）を使用して格子30の形成をモニターする。回折効率 (η) は、回折されたビーム強度 (I_{diff}) 対被膜を通過した後の露光前の回折されていないビーム強度 (I_0) の比：

$$\eta = I_{\text{diff}} / I_0 \quad (1)$$

として計算される。被膜の厚さは、常用の厚さ測定系を使用して光硬化された試料について測定される。

記録された格子中屈折率変調は、コゲルニクのカップル波理論を使用して測定された回折効率及び被膜の厚さから計算され、それは非傾斜透過回折格子系については次の式になる：

本発明の改善された固体光重合性組成物は、使用可能な明るくかつ鋭い透過ホログラムを生じたが、この操作及び系を使用して計算すると少なくともほぼ0.005の屈折率変調Mを有する。

本発明の組成物においては、予め形成された重合体材料及び液体単量体は、予め形成された重合体材料か又は単量体の一方が置換又は非置換フェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、臭素、よりなる群からとられる1つ又はそれ以上の部分を有し、残りの成分がこれらの特定された部分を実質的に含まないように選択される。単量体がこれらの部分を含有する場合には、この光重合性の系は以下「単量体配向型系」(Monomer Oriented System)と称され、重合体材料がこれらの部分を含有する場合には、この光重合性の系は以下「結合剤配向型系」(Binder Oriented System)と称される。

本発明の安定、固体、光重合性組成物はこの「単量体配向型系」及び「結合剤配向型系」について更に詳細説明される。

単量体配向型系

単量体配向型系の単量体は、付加重合することができ、100°Cより高い沸点を有する液体、エチレン系不飽和化合物である。この単量体は、フェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、並びに臭素よりなる群からの置換分を含有する。この単量体は、少なくとも1つの上記の部分を有し、単量体が液体で保たれるかぎり、この群の同一又は異なった部分の2つ又はそれ以上を含有していて

よい。この基に均等と企図されているのは、光重合性の層中单量体が液体かつ拡散性で保たれるかぎり、置換分が低級アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、カルボキシ、カルボニル、アミノ、アミド、イミド又はそれらの組合せであってよい置換された群である。単一の单量体として、又はこの型の液体单量体と組合せて使用することができる適当な单量体は、スチレン、2-クロロスチレン、2-ブロモスチレン、メトキシスチレン、アクリル酸フェニル、アクリル酸p-クロロフェニル、アクリル酸2-フェニルエチル、アクリル酸2-フェノキシエチル、メタクリル酸2-フェノキシエチル、フェノールエトキシレートアクリレート、アクリル酸2-(p-クロロフェノキシ)エチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-(1-ナフチロキシ)エチル、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート又はジメタクリレート、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジメタクリレート、ポリオキシエチル-2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジメタクリレート、ビスフェノール-Aのジ(2-メタクリロキシエチル)エーテル、エトキシル化ビスフェノール-Aジアクリレート、ビスフェノール-Aのジ(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ(2-アクリロキシエチル)エーテル、テトラクロロ-ビスフェノール-Aのジ(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラクロロ-ビスフェノール-Aのジ(2-メタクリロキシエチル)エーテル、テトラブロモ-ビスフェノール-Aのジ(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラブロモ-ビスフェノール-Aのジ(2-メタクリロキシエチル)エーテル、ジフェノール酸のジ(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1,4-ジイソブロペニルベンゼン、1,3,5-トリイソブロペニルベンゼン、ベンゾキノンモノメタクリレート、並びにアクリル酸2-[β-(N-カルバジル)プロピオニロキシ]エチルを包含するが、これらに限定されない。

本発明の单量体配向型系中使用するために特に好適な液体单量体は、アクリル酸2-フェノキシエチル、メタクリル酸2-フェノキシエチル、アクリル酸フェノールエトキシレートアクリレート、アクリル酸2-(p-クロロフェノキシ)エチル、アクリル酸p-クロロフェニル、アクリル酸フェニル、アクリル酸2-フェニルエチル、ビスフェノール-Aのジ(2-アクリロキシエチル)エーテル、エトキシル化ビスフェノール-Aジアクリレート、並びにアクリル酸2-(1-ナフチロキシ)エチルである。

本発明において有用である单量体は液体であるが、それらはN-ビニルカルバゾール; H.カモガワらにより Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 18卷, 9~18頁 (1979) に開示されているようなエチレン系

不飽和カルバゾール单量体; アクリル酸2-ナフチル; アクリル酸ベンタクロロフェニル; アクリル酸2,4,6-トリブロモフェニル、ビスフェノール-Aジアクリレート; アクリル酸2-(2-ナフチロキシ)エチル; 並びにN-フェニルマレイミドのような第2の固体单量体と混合して使用してよい。

单量体配向型系の溶媒可溶性重合体材料又は結合剤は、フェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフチロキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、並びに臭素よりなる群からの置換分を実質的に含まない。

この種の適当な結合剤は、溶媒可溶性の熱可塑性重合体であるが、単独でか又は互に組合せて使用することができ、次のものを包含する: アクリレート及びアルファーアルキルアクリレートエステル及び酸性重合体及びインターポリマー、例えば、ポリメタクリル酸メチル及びポリメタクリル酸エチル; ポリビニルエステル、例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸/アクリル酸ビニル、ポリ酢酸/メタクリル酸ビニル及び加水分解型ポリ酢酸ビニル; エチレン/酢酸ビニル共重合体; 飽和及び不飽和ポリウレタン; プタジエン及びイソブレン重合体及び共重合体及びほぼ4,000~1,000,000の平均分子量を有するポリグリコールの高分子量ポリ酸化エチレン; エポキシ化物、例えば、アクリレート又はメタクリレート基を有するエポキシ化物; ポリアミド、例えば、N-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジパミド; セルロースエステル、例えば、セルロースアセテート、セルロースアセートサクシネット及びセルロースアセートブチレート; セルロースエーテル、例えば、メチルセルロース、並びにエチルセルロース; ポリカーボネート; 並びにポリビニルアセタール、例えば、ポリビニルブチラール及びポリビニルホルマール。適当な結合剤として機能する酸含有重合体及び共重合体は、米国特許3,458,311中及び米国特許4,273,857中に開示されているものを包含する。並びに米国特許4,293,635中開示されている両性重合体結合剤(これらのおののおのは、参考文献として明細書中に組入れられる)。

本発明の单量体配向型系中使用するのに特に好適な結合剤は、セルロースアセテートラクテート重合体; ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル/メタクリル酸及びメタクリル酸メチル/アクリル酸共重合体を含むアクリル系重合体及びインターポリマー、メタクリル酸メチル/アクリル酸又はメタクリル酸C₂~C₄アルキル/アクリル酸又はメタクリル酸の3元重合体; ポリ酢酸ビニル; ポリビニルアセタール; ポリビニルブチラール; ポリビニルホルマール; 並びにそれらの混合物である。

結合剤配向型系

結合剤配向型系の单量体は、付加重合することができ、100°Cより高い沸点を有する液体、エチレン系不飽和化合物である。この单量体は、フェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテ

ヘテロ芳香族、塩素及び臭素よりなる群からとられる部分を実質的に含まない。単一の単量体としてか又は他の単量体と組合せて使用することができるこの型の適當な単量体は、次のものを包含するが、それに限定されない：アクリル酸t-ブチル、アクリル酸シクロヘキシリ、アクリル酸イソーボルニル、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、1,3-ブロバンジオールジアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールブロバンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリメチロールブロバンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリオキシエチル化トリメチロールブロバントリアクリレート及びトリメタクリレート及び米国特許3,380,831中に開示されている類縁化合物、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールブロバンジアクリレート(462)、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブロバンジオールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ブロバンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールブロバントリメタクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタクリレート、フマル酸ジアリル、アクリル酸1H,1H-バーフロロオクチル、メタクリル酸1H,1H,2H,2H-バーフロロオクチル、並びに1-ビニル-2-ビロジノン。

上記のエチレン系不飽和単量体の外に、この光硬化性層は、一般に少なくともほぼ300の分子量を有する、1種又はそれ以上の遊離ラジカル開始型、連鎖生長性、付加重合可能、エチレン系不飽和化合物も含有することができる。この型の好適な単量体は、2~15の炭素原子のアルキレングリコール又は1~10のエーテル結合のポリアルキレンエーテルグリコールから製造されるアルキレン又はポリアルキレングリコールジアクリレート、並びに米国特許2,927,022中開示されているもの、例えば、特に末端結合として存在する時、複数の付加重合可能なエチレン結合を有するものである。

本発明の結合剤配向型系中使用するのに特に好適な液体単量体は、デカンジオールジアクリレート、アクリル酸イソーボルニル、トリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、アクリル酸エトキシエトキシエチル、エトキシル化トリメチロールブロバンのトリアクリレートエステル、並びに1-ビニル-2-ビ

ロジノンを包含する。

結合剤配向型系中有用である単量体は液体であるが、それらは、同じ型の第2の固体単量体、例えばN-ビニルカブロラクタムと混合して使用してもよい。

結合剤配向型系の溶媒可溶性重合体材料又は結合剤は、その重合体構造中フェニル、フェノキシ、ナフチル、ナフトキシ、3つまでの芳香族環を有するヘテロ芳香族、塩素、臭素及びそれらの混合物よりなる群からとられる部分を有する。この群に均等と企図されているのは、結合剤が溶媒可溶性及び熱可塑性で保たれるかぎり、置換分が低級アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、カルボキシ、カルボニル、アミド、イミド又はそれらの組合せであってよい置換された群である。この部分は、重合体結合剤を構成する単量体単位の一部を形成してよく、或いは予め製造された重合体又はインターポリマー上グラフトされてよい。この型の結合剤は、単独重合体であってよく、或いは2つ又はそれ以上の別の単量体単位のインターポリマー(ただし単量体単位の少なくとも1つは、上に挙げた部分のうち1つを含有する)であってよい。

10 20 溶媒可溶性、熱可塑性重合体又はインターポリマーであるこの種の適當な結合剤は、単独でか又は互に組合せて使用することができ、次のものを包含する：ポリスチレン重合体、並びに例えば、アクリロニトリル、無水マイン酸、アクリル酸、メタクリル酸及びそのエステルとの共重合体；塩化ビニリデン共重合体、例えば、塩化ビニリデン/アクリロニトリル；ビニリデンクロリド/メタクリレート及び塩化ビニリデン/酢酸ビニル共重合体；ポリ塩化ビニル及び共重合体、例えば、ポリビニルクロリド/アセテート；ポリビニルベンザル合成ゴム、例えば、ブタジエン/アクリロニトリル、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン、メタクリレート/アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体、2-クロロブタジエン-1,3重合体、塩素化ゴム、並びにスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体；コポリエステル、例えば、式HO(CH₂)_nOH(式中nは、2~10の整数である)のポリメチレングリコール、並びに(1)ヘキサヒドロテレフタル酸、セバシン酸及びテレフタル酸、(2)テレフタル酸、イソフタル酸及びセバシン酸、(3)テレフタル酸及びセバシン酸、(4)テレフタル酸及びイソフタル酸の反応生成物から製造されたもの、並びに(5)該グリコール及び(i)テレフタル酸、イソフタル酸及びセバシン酸及び(ii)テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸及びアジビン酸から製造されたコポリエステルの混合物；セルロースエーテル、例えば、エチルベンジルセルロース；ポリN-ビニルカルバゾール及びその共重合体；並びにH.カモガワらによりJournal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 18巻, 9~18頁(1979)中開示されているようなカルバゾール含有重合体。

20 30 40 50 結合剤配向型系中に使用するのに特に好適な結合剤は、

ポリスチレン、ポリ(スチレン/アクリロニトリル)、ポリ(スチレン/メタクリル酸メチル)、並びにポリビニルベンザル及びそれらの混合物を包含する。

活性線によって活性化可能な同じ光開始剤系を、単量体配向型系か又は結合剤配向型系の一方において使用してよい。典型的にはこの光開始剤系は、光開始剤及び特殊な用途を有する区域、例えば、近紫外域及びレーザーが発生する可視スペクトル域中にスペクトル反応を延ばす増感剤を含有する。

活性光によって活性化可能であり、185°C以下において熱不活性である、適当な遊離ラジカル発生付加重合開始剤は、共役炭素環状環系中2つの環内炭素原子を有する化合物である置換又は非置換多核キノン、例えば、9,10-アンスラキノン、1-クロロアンスラキノン、2-クロロアンスラキノン、2-メチルアンスラキノン、2-エチルアンスラキノン、2-三級-ブチルアンスラキノン、オクタメチルアンスラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナנסレンキノン、1,2-ベンズアンスラキノン、2,3-ベンズアンスラキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、2,3-ジクロロナフトキノン、1,4-ジメチルアンスラキノン、2,3-ジメチルアンスラキノン、2-フェニルアンスラキノン、2,3-ジメチルアンスラキノン、アンスラキノンアルファースルホン酸のナトリウム塩、3-クロロ-2-メチルアンスラキノン、レテネキノン、7,8,9,10-テトラヒドロナフタセンキノン、並びに1,2,3,4-テトラヒドロベンズ(a)アンスラセン-7,12-ジオンを包含する。同じく有用である他の光開始剤(中には85°Cの温度において熱活性であるものがあるが)が米国特許2,760,863中記載され、ベンゾイン、ビパロイン、アシロインエーテル、例えば、ベンゾインメチル及びエチルエーテルのような隣接ケトアルドニルアルコール; α -メチルベンゾイン、 α -アリルベンゾイン及び α -フェニルベンゾインを含む、 α -炭化水素置換芳香族アシロインを包含する。米国特許2,850,445;2,875,047;3,097,096;3,074,974;3,097,097;3,145,104及び3,579,339中開示されているものよろな、光還元性色素及び還元剤; 並びにフェナジン、オキ*

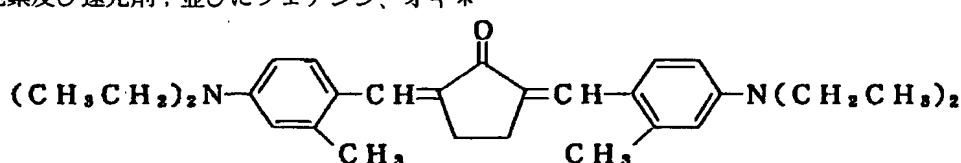
* サジン、並びにキノン類の色素; ミシェラーのケトン、ベンゾフェノン; 米国特許3,427,161;3,479,185;3,549,367;4,311,783;4,622,286;並びに3,784,557中記載されている水素ドナーと共に2,4,5-トリフェニルイミダゾイル2量体を開始剤として使用することができる。色素増感光重合は、Adv. in Photochemistry, 13巻, D.H. ヴォルマン, G.S. ハモンド及び K. ゴリニック編、ウイリー-インターサイエンス、ニューヨーク、1989、427~487頁中D.F. イートンによる「色素増感光重合」中に見出すことができる。同様に米国特許4,341,860号のシクロヘキサジエノン化合物が開始剤として有用である。好適な光開始剤は、CDM-HABI、即ち、2-(o-クロロフェニル)4,5-ビス(m-メトキシフェニル)イミダゾール2量体; o-Cl-HABI、即ち1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル; 並びにTCM-HABI、即ち、1H-イミダゾール、2,5-ビス(o-クロロフェニル)-4-3,4-ジメトキシフェニル-、2量体(そのおのものは、典型的には水素ドナー、例えば、2-メルカプトベンズオキサゾールと共に使用される)を包含する。

光開始剤と共に有用である増感剤は、メチレンブルー及び米国特許3,554,753;3,563,750;3,563,751;3,647,467;3,652,275;4,162,162;4,268,667;4,351,893;4,454,218;4,535,052;並びに4,565,769(そのおのものは、参考文献として明細書に組入れられる)中に開始されているものを包含する。

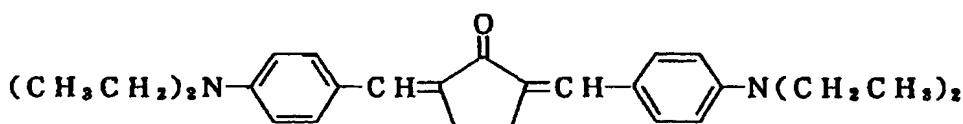
好適な増感剤は次のものを包含する:

DBC、即ち、シクロヘキサン、2,5-ビス{[4-(ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル]メチレン}; DEAW、即ち、シクロペンタノン、2,5-ビス{[4-(ジエチルアミノ)フェニル]メチレン}; 並びにジメトキシ-JDI、即ち、1H-インデン-1-オン、2,3-ジヒドロ-5,6-ジメトキシ-2-[(2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[i,j]キノリジン-9-イル)メチレン]-

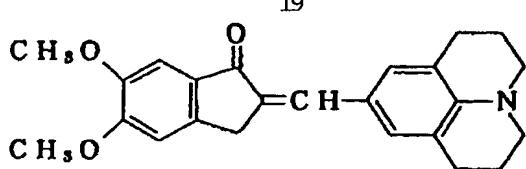
これらはそれぞれ次の構造を有する:



DBC

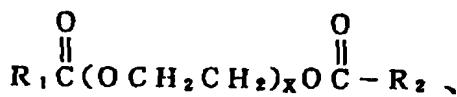


DEAW



ジメトキシ-JD-I

本発明の固体光重合性組成物は、像形成組成物の屈折率変調を増強するために可塑剤を含有してよい。可塑剤は、典型的には組成物の重量でおよそ2%～およそ25%、好適には5～およそ15重量%の変動量で使用されてよい。適当な可塑剤は、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジプロピオネート、トリエチレングリコールジカブ*

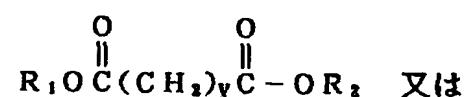


(式中 R_1 及び R_2 のおおのは、1～10の炭素原子のアルキル基である； R_3 は、H又は8～16の炭素原子を有するアルキル基であり、 R_4 は、H又は CH_3 である； x は1～4である； y は2～10であり、 z は1～20である)。単純セルロースアセテート系中使用するのに特に好適な系は、トリエチレングリコールジカブリレート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、アジピン酸ジエチル、ブリジュ[®] 30及び燐酸トリス(2-エチルヘキシル)である。同様に、セルロースアセテートブチレートが結合剤である「単量体配向型系」中トリエチレングリコールジカブリレート、アジピン酸ジエチル、ブリジュ[®] 30、並びに燐酸トリス(2-エチルヘキシル)が好適である。

均等な結果を生じる他の可塑剤は、当該技術熟練者に明らかであり、本発明に従って用いられてよい。可塑剤及び単量体の混合物が液体で保たれるかぎり、固体単量体が存在する場合には、可塑剤を液体単量体のうち若干又は全部と置換してよいことが認められる。光重合体中使用される他の常用の成分を、所望の場合には本発明の組成物及びエレメントと共に利用してよい。上記の成分は次のものを包含する：光学的増白剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、水素ドナー、酸素スカベンジャー及び剥離剤。本発明の方法中有用な光学的増白剤は、ヘルドの米国特許3,854,950(参考文献として明細書に組入れられる)中開示されているものを包含する。好適な光学的増白剤は、7-(4'-クロロ-6'-ジエチルアミノ-1',3',5'-トリアジン-4'-イル)アミノ-3-フェニルクマリンである。本発明中有用な紫外線吸収剤も、ヘルドの米国特許3,854,950中開示されている。

有用な熱安定剤は次のものを包含する：ヒドロキノン、フェニドン、p-メトキシフェノール、アルキル及びアリール置換ヒドロキノン及びキノン、三級ブチルカテコ

10 *リレート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル、イソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ポリ(プロピレングリコール)、トリ酪酸グリセリル、アジピン酸ジエチル、セバシン酸ジエチル、スペリン酸ジブチル、燐酸トリブチル、燐酸トリス(2-エチルヘキシル)、ブリジュ(Brij)[®] 30 [$C_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$]、並びにブリジュ[®] 35 [$C_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$]を包含する。これら可塑剤の多くは次の一般式によって表わすことができる：



20 ール、ピロガロール、レジン酸銅、ナフチルアミン、ベータ-ナフトール、塩化第一銅、2,6-ジ-三級ブチルp-クレゾール、フェノチアジン、ビリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トルキノン及びクロラニール。バゾスの米国特許4,168,982(参考文献として明細書に組入れられる)中記載されているジニトロソ2量体も有用である。普通は光重合性組成物の貯蔵の際安定性を増大させるために熱重合阻止剤が存在する。この光重合性組成物中連鎖移動剤として有用である水素ドナー化合物は次のものを包含する：2-メルカブトベンズオキサゾール、2-メルカブトベンゾチアゾール等；並びに種々の型の化合物、例えば、マックラチュランの米国特許3,390,996のカラム12、18～58行(参考文献として明細書に組入れられる)中開示されている(a)エーテル、(b)エステル、(c)アルコール、(d)アリル系又はベンジル系水素クメンを含有する化合物、(e)アセタール、(f)アルデヒド及び(g)アミド。

40 剥離剤として有用であることが見出されている化合物は、バウアーの米国特許4,326,010(参考文献として明細書に組入れられる)に記載されている。有用な剥離剤はポリカブロラクトンである。

光重合性組成物中の成分の量は、光重合性の層の全重量を基にして一般に次の百分率の範囲内である：単量体、5～60%、好適には15～50%；開始剤0.1～10%、好適には1～5%；結合剤、25～75%、好適には45～65%；可塑剤、0～25%、好適には5～15%；並びに他の成分0～5%。

本発明は、次の実施例について更に説明される。

一般操作

試料の調製

50 可視増感剤、別に示されないかぎりDEAWのない被覆溶液

を黄色又は赤色光下に調製した。可視増感剤の添加後、溶液及び得られた被覆についての全操作を赤色光下でのみ実施した。それらを光から更に保護するために、溶液は、こはく色のびんの中で調製、貯蔵された。溶液は、溶媒に成分を添加し、次にそれらが完全に溶解するまで機械攪拌機で混合することによって調製された。使用された溶媒は次のものであった：ジクロロメタン；ジクロロメタン(80～85重量%)、クロロホルム(10%)及びメタノール(5～10%)の混合物；或いはジクロロメタン(90～92%)及び2-ブタノン(8～10%)。使用直前に酸化アルミニウム(活性-1)上クロマトグラフ処理された単量体TDAを除いて、すべての溶液の成分は、精製することなしに製造者から受取ったままで使用された。

ドクターナイフ、50～75°Cにセットされた12フィートのドライヤー、並びにラミネーターステーションを備えたタルボイ(Talboy)のコーテーを使用して8fpmのウェブ速度でポリエチレンテレフタート〔クロナール(Cronar)® C72又は400Dマイラー(Mylar)®〕の透明フィルム支持体上に溶液を被覆した。乾燥後被覆に1ミルのポリプロピレンのカバーシートを積層した。被膜の試料は、使用されるまで黒色ポリエチレンの袋中に室温で貯蔵された。試料の調製の際使用された化学成分の同定は、以下の「化学名の用語解」に含まれる。

試料の評価

被覆されたフィルムの断片を切り、カバーシートを除き、次にガラスの表面に粘着性の被膜を直接手で積層することによって4×5インチのガラスプレート上に取付けた。ポリエチレンテレフタートフィルム支持体はそのまま残し、取扱い及び露光操作の間被膜の保護として役立たせた。

一連のホログラフィー回折格子を記録し、その効率を決定することによってガラスに取付けた被膜を評価した。488nm及びTEMooにおいて操作されるアルゴンイオンレーザーの2つの干渉コリメーター処理ビームの交差における活性線露光によって格子が得られた。図参照。ビーム強度比はおよそ1:1に保たれ、絶対強度は3～10mW/cm²の範囲であった。各光束の直径はおよそ1cmであった。露光時間は、系によって異なるが、およそ1秒～数分の範囲であり、12.5～2,000mJ/cm²の総露光に相当した。上述した像露光の約1分後、この2つの488nmのレーザービームの一方を使用して各格子に1～2分の定着露光を行った。回折格子の形成は、プラグ角において露光領域の中心に632.8nmのHe:Neレーザービームを通して実時間で測定された。He:Neレーザービームの強度は、ストリップチャートレコーダーに連結されている干渉モデル212パワーメーターを用いてモニターされた。このようにして得られた回折格子、mmあたりおよそ1000本、即ち、mmあたり900～1100本の空間周波数を有している。回折効率(η)は、被膜を通過した後の露光

前の回折されていない光束強度(I₀)に対する回折されたビーム強度(I_{diff})の比：

$$\eta = I_{\text{diff}} / I_0$$

として計算された。一連の露光時間を使用し、最大ηを決定することができた。スローン(Sloan) DEKTAK 3030表面プロフィルモニタリング系か又はブラウン及びシャープ(Brown and Sharpe) モデル975電子コンバレーターの一方を使用して光硬化された試料について被膜の厚さを測定した。

10 各試料について、前に説明されたコゲルニクのカップル波理論を使用して測定された回折効率及び被膜の厚さから記録された回折格子中屈折率変調を計算した。

化学名の用語解

BHT 2,6-ジ-三級ブチル-4-メチルフェノール

CAB セルロースアセテートブチレート

カルボセッT XL-27 (Carboset) ポリ(メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸) 重量平均分子量40,000、酸価80、Tg 53°C

カルボセッT 525 ポリ(メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸) 重量平均分子量200,000、酸価80、Tg 37°C

o-Cl-HABI 1,1' -ビイミダゾール、2,2' -ビス〔o-クロロフェニル〕-4,4',5,5' -テトラフェニル-;CAS 1707-68-2

CPA アクリル酸p-クロロフェニル

CP 19-Y 90:10ポリ(メタクリル酸メチル-メタクリル酸)

DDA 1,10-デカンジオールジアクリレート

DEAW シクロベンタノン、2,5-ビス〔〔4-(ジエチルアミノ)フェニル〕メチレン〕;CAS 38394-53-5
ジメトキシ-JDI 1H-インデン-1-オン、2,3-ジヒドロ-5,6-ジメトキシ-2-〔(2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[i,j]キノリジン-9-イル)メチレン〕-;CAS 80867-05-6

エルバサイト® 2008 (Elvacite) 98:2ポリ(メタクリル酸メチル-メタクリル酸)；分子量=25,000

エルバサイト® 2051 ポリ(メタクリル酸メチル)；分子量=350,000

1H,1H-PFOA アクリル酸1H,1H-バーフルオロオクチル
1H,1H,2H,2H-PFOMA メタクリル酸1H,1H,2H,2H-バーフルオロオクチル

MHQ 4-メトキシフェノール

MBO 2-メルカプトベンズオキサゾール;2-ベンズオキサゾールチオール;CAS 2382-96-9

NVC N-ビニルカルバゾール;9-ビニルカルバゾール;CAS 1484-13-5

PA アクリル酸フェニル;2-プロベン酸、フェニルエス

テル;CAS 937-41-7

POEA アクリル酸2-フェノキシエチル;CAS 48145-04-

TCTM-HABI IH-イミダゾール、2,5-ビス[o-クロロフェニル]-4-[3,4-ジメトキシフェニル]-2量体;CAS 79070-04-5

TDC トリエチレングリコールジカブリレート;CAS 106-10-5

TDA トリエチレングリコールジアクリレート;CAS 1680-21-3

TMPEOTA・エトキシル化トリメチロールプロパンのトリアクリレートエステル;CAS 28961-43-5

TMPTMA トリメチロールプロパントリメタクリレート;2-Eチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールトリメタクリレート;CAS 3290-92-4

対照例A～I

次の例は、セルロースアセテートブチレート結合剤(イーストマンCAB# 531-1)、ヘキサアリールビイミダゾール/色素-増感剤開始剤系及び種々の単量体を使用する代表的な先行技術の組成物を例示する。

次のとおり一般操作に従って光重合性組成物を調製した:78gのジクロロメタン、12.5g(固体の50.4%)のCAB

531-1、11.5g(46.4%)の単量体、0.45g(1.89%)のMBO、0.3g(1.29%)のo-C1-HABI、0.07～0.28%のDEAW(厚さによって変る)及びジクロロメタン1mlに溶解した0.0025gのBHT。

これらの組成物は、一般操作に従って評価された。得られたホログラフィーに回折格子について測定した屈折率変調及び回折効率を下表に示す。

対照例	単量体	屈折率変調($\times 100$)	厚さ(ミクロン)	DE(%)
A	トリエチレングリコールジアクリレート	0.24	14	3.0
B	トリエチレングリコールジアクリレート	0.28	38.1	27
C	トリエチレングリコールジアクリレート	0.30	66.3	78
D	トリエチレングリコールジメタクリレート	0.27	49.5	39
E	ジエチレングリコールジアクリレート	0.30	49.5	48
F	デカンジオールジアクリレート	0.18	50.8	21
G	アクリル酸エトキシエトキシエチル	0.13	48.8	10
H	トリメチロールプロパントリアクリレート	0.24	53.3	37
I	アクリル酸イソボルニル	0.20	53.8	27

対照例J～O

次の例は、その中で使用される重合体結合剤及び不飽和単量体が共に1つ又はそれ以上のフェニル又はフェノキシ基を有する組成物を例示する。対照例A～Iの場合のようにして被覆組成物を調製し、評価した。

一般操作に従ってこれらの組成物を評価した。得られた

ホログラフィー回折格子について測定した屈折率変調及び回折効率表を下表に示す。

対照例	単量体	変調($\times 100$)	厚さ(ミクロン)	DE(%)
<u>ポリ(スチレン結合剤)</u>				
J	アクリル酸2-フェノキシエチル	0.52	30.5	52
<u>70:30ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)</u>				
K	アクリル酸2-フェノキシエチル	0.16	60.9	23
L	アクリル酸2-フェニルエチル	0.28	20.3	8
<u>75:25ポリ(スチレン-アクリロニトリル)</u>				
M	アクリル酸2-フェノキシエチル	0.31	64.8	71.5
N	メタクリル酸2-フェニルエチル	0.46	20.3	21
O	メタクリル酸2-フェニルエチル	0.15	22.9	3

例1 この例は、CAB結合剤、ヘキサアリールビイミダゾール/色素増感剤開始剤系、並びにPOEA単量体を使用する有用な組成物を例示する。

次のとおり上に示した一般操作に従って光重合性組成物を調製した:78gのジクロロメタン、12.5g(固体の50.4%)のCAB-531-1、11.5g(46.4%)のPOEA、0.45g(1.8%)のMBO、0.3g(1.2%)のTCTM-HABI、0.070g(0.3%)のDEAW、並びにジクロロメタン1mlに溶解した0.0025g(0.01%)のMHQ。

30 この組成物を上述した一般操作に従って評価した。この組成物の11.2ミクロンの被膜は、測定された反射率変調0.010を有していた。同じ組成物の17.3ミクロンの被膜は、0.011の測定された屈折率変調を有していた。

例2

0.070gのDEAWの代りにDEAW 0.040gを含有したことについて、例1の組成物に類似の組成物の23.1ミクロンの被膜は、0.010の測定された屈折率変調を有していた。

例3～14

これらの例は、CAB結合剤、ヘキサアリールビイミダゾール/色素増感剤開始剤系、並びに他の光重合性単量体を使用する他の有用な組成物を例示する。

POEAの代りに他の光重合性単量体のいくつか、並びにCABの他の等級を用いて例1の操作に従い、本発明の実施の際のそれらの有用性を例示した。例3及び4における組成物は、DEAW 0.070gを含有していた:例5～11における組成物は、DEAW 0.040gを含有していた:又例12及び13における組成物は、DEAW 0.017gを含有していた。使用された単量体及び結合剤、並びに測定された屈折率変調を下に示す。

50 対照例A～Iに比して大きく改善された屈折率変調がこ

これらの例において達成されたことを見ることができる。

例	单量体	屈折率変調($\times 100$)	厚さ(ミクロン)	DE(%)
<u>CAB型531-1</u>				
1	POEA	1.0	11.2	30
	POEA	1.1	17.3	70
2	POEA	1.0	23.1	84
3	メタクリル酸2-フェノキシエチル	0.77	13.5	24
	メタクリル酸2-フェノキシエチル	0.55	22.6	35
4	アクリル酸2-(p-クロロフェノキシ)エチル	1.0	12.7	36
	アクリル酸2-(p-クロロフェノキシ)エチル	1.1	23.1	90
5	アクリル酸p-クロロフェニル	1.1	18.8	72
6	アクリル酸2-フェニルエチル	0.55	18.8	25
7	アクリル酸フェニル(PA)	0.96	11.7	29.5
8	80%POEA-20%2,4,6-トリブロモPA	1.3	19.3	90
9	80%POEA-20%アクリル酸2-ナフチル	1.3	8.9	31
	80%POEA-20%アクリル酸2-ナフチル	1.4	11.7	57
	80%POEA-20%アクリル酸2-ナフチル	1.4	21.3	100
10	80%POEA-20%ペンタクロロPA	1.2	19.1	85
11	63%POEA-37%NVC	1.5	9.7	47
	63%POEA-37%NVC	1.5	10.9	53
12	85%POEA-15%NVC	1.5	8.1	33
	85%POEA-15%NVC	1.5	10.2	49
<u>CAB型551-0.2</u>				
13	POEA	1.0	21.3	80
<u>CAB型553-0.4</u>				
14	POEA	0.58	24.4	43

例15~19

これらの例は、結合剤としてポリ(メタクリル酸メチル)及びその共重合体、ヘキサアリールビイミダゾール/色素増感剤開始剤系、並びにPOEA单量体を使用する他の有用な組成物を例示する。

次の表中示された結合剤が使用されたことを除いて、例1の操作に従った。これらの例における組成物は、すべてDEAW 0.017gを含有していた。測定された屈折率変調は、対照例A~Iにおけるより有意に高かった。

例	結合剤	屈折率変調($\times 100$)	厚さ(ミクロン)	DE(%)
---	-----	-----------------------	----------	-------

15	エルバサイト [®] 2008	0.81	27.9	83
16	CP-19Y	1.0	20.1	74
17	エルバサイト [®] 2051	1.0	24.1	84
18	カルボセット [®] XL-27	0.57	28.0	53
19	カルボセット [®] 525	0.89	29.2	94

例20~22

これらの例は、デカンジオールジアクリレート(DDA)单量体及びフェニル基を含有する種々の結合剤が使用される有用な組成物を例示する。屈折率変調値は次の表に示され、対応する対照例E及びJ~Oにおけるより有意に高い。

例20

ポリ(スチレン)、 $M_n=116,000, M_w=306,000$ を結合剤として使用し、DDAを光重合性单量体として使用したことを除いて例1の操作に従った。

例21

ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)(70:30)、 $M_n=108,000, M_w=233,000$ の結合剤として使用したことを除いて例1の操作に従った。光重合性单量体はDDAであった。この組成物は、DEAW 0.017gを含有していた。

例22

DDA单量体と共に結合剤としてポリ(スチレン-アクリロニトリル)が使用されたことを除いて例1の操作に従った。この組成物は、DEAW 0.040gを含有していた。

例	結合剤	屈折率変調($\times 100$)	厚さ(ミクロン)	DE(%)
20	ポリ(スチレン)	1.1	23.4	92
21	70:30ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)	0.90	27.9	92
22	75:25ポリ(スチレン-アクリロニトリル)	1.1	25.4	97

例23~25

これらの例は、ポリ(スチレン)結合剤と共に異なった单量体が使用される他の有用な組成物を例示する。

結合剤としてポリ(スチレン)、 $M_n=116,000, M_w=306,000$ が使用され、種々の他の光重合性单量体が使用されたことを除いて例1の操作に従った。これらの例における組成物は、すべてDEAW 0.017gを含有していた。使用された单量体及び測定された屈折率変調を次の表に示す。これらの結果が対照例よりすぐれている(例えは、例25対照例I)ことを見ることができる。

例	单量体	屈折率変調($\times 100$)	厚さ(ミクロン)	DE(%)
23	80%DDA-20%1H, 1H-PFOA	0.94	20.8	70
24	80%DDA-20%1H, 1H, 2H, 2H-PFOA	0.98	26.2	93

例	单量体	27		
		屈折率変調($\times 100$)	厚さ(ミクロン)	DE(%)
25	アクリル酸イソ-ポルニル	0.68	22.9	51

例26~30

これらの例は、70:30ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)結合剤と共に異なった单量体が使用される他の有用な組成物を例示する。

結合剤としてポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)

(70:30)、 $M_n = 108,000, M_w = 233,000$ が使用され、種々の他の光重合性单量体が使用されたことを除いて例1の操作に従った。例26~28における組成物は、DEAW 0.040gを含有していた:例29~30における組成物は、DEAW 0.017gを含有していた。使用された单量体及び測定された屈折率変調を次の表に示す。これらの結果は、対照例、特に対照例A、D、E、I、K及びLよりすぐれている。

例	单量体	屈折率変調($\times 100$)	厚さ(ミクロン)	DE(%)
26	トリエチレングリコルジアクリレート	0.90	23.9	78.5
27	ジェチレングリコールジアクリレート	0.86	22.1	67.5
28	トリエチレングリコルジメタクリレート	0.67	18.3	34
29	アクリル酸イソ-ポルニル	0.65	27.9	64
30	TMPEOTA	0.52	21.1	28

例31~36

これらの例は、75:25ポリ(スチレン-アクリロニトリル)結合剤と共に異なった单量体が使用される他の有用な組成物を例示する。

結合剤としてポリ(スチレン-アクリロニトリル)(75:25)が使用され、種々の他の光重合性单量体が使用されたことを除いて例1の操作に従った。例31~32における組成物は、DEAW 0.040gを含有していた:例33~36における組成物は、DEAW 0.017gを含有していた。使用された单量体及び測定された屈折率変調を次の表に示す。これらの結果は、対照例、特に対照例A、D、E、I、M、N及びOよりすぐれている。

例	单量体	屈折率変調($\times 100$)	厚さ(ミクロン)	DE(%)
31	トリエチレングリコルジアクリレート	1.1	19.3	75.5
32	ジェチレングリコールジアクリレート	0.93	24.6	84
33	80%DPA-20%1H, 1H-PFOA	1.2	20.8	90
34	トリエチレングリコルジメタクリレート	0.62	24.4	48.5
35	アクリル酸エトキシエチル	1.3	20.3	93

例	单量体	28		
		屈折率変調($\times 100$)	厚さ(ミクロン)	DE(%)
36	アクリル酸イソ-ポルニル	0.68	28.2	69

例37

この例は、異なった色素増感剤が使用される場合の、70:30ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)結合剤、ヘキサアリールビイミダゾール/色素増感剤開始剤系、並びにTDA单量体を使用する有用な組成物を例示する。

10 ジクロロメタン88g中次のものを溶解した:13.0g(50.4%)のポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)、11.5g(44.5%)のTDA、0.45g(1.7%)のMBO、0.8g(3.1%)のTCTM-HABI、0.066g(0.3%)のジメトキシ-JD I、並びに95%ジクロロメタン-5%メタノール1mlに溶解した0.0025(0.01%)のMHQ。例1に記載した操作によってこの組成物を評価した。0.054の屈折率変調が測定された。

例38

この例は、増感色素及びアミンを使用して光重合を開示する有用な組成物を例示する。

20 95%ジクロロメタン-5%メタノール88gに次のものを溶解した:13.9g(53.8%)の70:30ポリ(スチレン-メタクリル酸メチル)、11.5g(44.5%)のTDA、0.35g(1.36%)のN-フェニルグリシン、0.066g(0.3%)のアクリシンオレンジ、並びに95%ジクロロメタン-5%メタノール1mlに溶解した0.0025(0.01%)のMHQ。例1に記載された操作によってこの組成物を評価した。0.0054の屈折率変調が測定された。

例39~40

30 これらの例は、TDA可塑剤、POEA单量体、並びにCAB 531-1結合剤を含有する組成物である。

下に表示されるとおり、各々異なった量のTDC及びPOEAを含有し、各々2.67gのCAB 531-1(44.8%)、0.24gのTCTM-HABI(4.0%)、0.12%のMBO(2.0%)、0.0030gのDEAW(0.05%)、0.0006gのMHQ(0.01%)、1.9gの2-ブタノン、並びに17.09gのジクロロメタンを含有する2種の処方を調製した。これらの処方は、ドクターナイフが4ミルの間隙を有し、ドライヤーが40~50°Cにおいてセットされたことを除いて、例1におけるように被覆、評価された。屈折率変調は、TDC可塑剤を含有しない対応する例1及び2の場合より大きい。

例41~42

40 これらの例は、TDC可塑剤、CPA单量体、並びにCAB 531-1結合剤を含有する有用な組成物である。

下に表示されるとおり、各々の異なった量のTDA及びCPAを含有し、各々5.34gのCAB 531-1(44.8%)、0.48gのTCTM-HABI(4.0%)、0.24%のMBO(2.0%)、0.0060gのDEAW(0.05%)、0.0012gのMHQ(0.01%)、3.8gの2-ブタノン、並びに34.18gのジクロロメタンを含有する2種の処方を調製した。例39~40中記載されているとおり

50

これらの処方を被覆、評価した：結果は下の表に示される。屈折率変調は、TDC可塑剤を含有しない対応する例5の場合より大きい。

例	单量体グラム数(重量%)	可塑剤グラム数(重量%)	厚さ(ミクロン)	DE(%)	屈折率変調(×100)
39	POEA, 2.6(44%)	TDC, 0.30(5%)	9.32	28%	1.2
40	POEA, 2.0(34%)	TDC, 0.90(15%)	8.95	37%	1.4
41	CPA, 5.3(44%)	TDC, 0.60(5%)	6.27	16%	1.3
42	CPA, 4.1(34%)	TDC, 1.80(15%)	5.89	18%	1.5

例43

この例は、TDC可塑剤、POEA单量体、NVC单量体、並びにCAB 531-1結合剤を含有する有用な組成物である。8.06gのCAB 531-1(44.8%)、5.58gのPOEA(31%)、1.08gのNVC(6.0%)、2.70gのTDC(15%)、0.18%のTCTM-HABI(1.0%)、0.36gのMBO(2.0%)、0.040gのDEAW(0.22%)、0.0018gのBHT(0.01%)、4.56gの2-ブタノン、並びに52.4gのジクロロメタンを含有する処方を調製した。例39～40中記載されているとおりこの処方を被覆、評価した：結果は次のとおりである：

被覆厚さ: 8.96ミクロン

回折効率: 72%

屈折率変調×100: 2.2(例11～12より大きい)

例44～48

これらの例は、TDA单量体及びCAB 531-1結合剤を含有する組成物中TDC可塑剤の濃度効果を示す。

下に記載されるとおり、各々異なった量のTDC及びTDAを含有し、各々12.6gのCAB 531-1(54.8%)、0.23gのTCTM-HABI(1.0%)、0.46gのMBO(2.0%)、0.0104gのDEAW(0.045%)、0.0023gのMHQ(0.01%)、3.85gのメタノール、7.7gのクロロホルム、並びに65.45gのジクロロメタンを含有する5種の処方を調製した。例1に記載されているとおりこれらの処方を被覆、評価した：結果は次の表に示される。

例	TDCグラム数(重量%)	TDAグラム数(重量%)	厚さ(ミクロン)	DE(%)	屈折率変調(×100)
44	0.00(0.0%)	9.66(42%)	47.8	25	0.22
45	2.30(10%)	7.36(32%)	54.0	51	0.29
46	3.45(15%)	6.21(27%)	52.1	97	0.52
47	4.60(20%)	5.06(22%)	53.8	66	0.35
48	5.75(25%)	3.91(17%)	53.2	54	0.30

例49～51

これらの例は、TDC可塑剤、TDA单量体、並びに異なったCAB結合剤を含有する有用な組成物を例示する。

例49

131.52gのCAB 531-1(54.9%)、64.8gのTDA(27%)、

36gのTDC(15%)、2.4gのTCTM-HABI(1.0%)、4.8gのMBO(2.0%)、0.108gのDEAW(0.0451%)、0.024gのMHQ(0.01%)、76gのメタノール、76gのクロロホルム、並びに608gのジクロロメタンを含有する処方を調製した。例1の操作に従ってこの溶液を被覆、評価した：結果は下に示される。

例50

65.76gのCAB 500-5(54.9%)、32.4gのTDA(27%)、18gのTDC(15%)、1.2gのTCTM-HABI(1.0%)、2.4gのMBO(2.0%)、0.054gのDEAW(0.045%)、0.012gのMHQ(0.01%)、38gのメタノール、38gのクロロホルム、並びに304gのジクロロメタンを含有する処方を調製した。例1に記載されているとおりこの処方を被覆、評価した：結果は下に示される。

例51

65.76gのCAB 381-20(56.6%)、31.4gのTDA(27%)、17.5gのTDC(15%)、1.2gのTCTM-HABI(1.0%)、2.3gのMBO(2.0%)、0.052gのDEAW(0.045%)、0.012gのMHQ(0.01%)、37.7gのメタノール、37.7gのクロロホルム、並びに301gのジクロロメタンを含有する処方を調製した。例1に記載されているとおりこの処方を被覆、評価した：結果は下に示される。

例	結合剤	可塑剤	厚さ(ミクロン)	DE(%)	屈折率変調(×100)
49	CAB 531-1	TDC(15%)	51.0	94%	0.51
50	CAB 500-5	TDC(15%)	50.9	92%	0.50
51	CAB 381-20	TDC(15%)	50.0	90%	0.49

明細書中、特に例3～14中に記載されている材料、並びに図中の装置は、普通HOE'sと称される、ホログラフィー光学エレメントを形成するためにも使用される。例えば、ホログラフィーレンズは、ガラスに取付けられた試料28を2つの干渉レーザービーム38(その一方は、図におけるとおりコリメーター処理され、他方は発散性である)に露光して形成される。この発散性ビームは、コリメーターレンズのうち1つを除くことによって形成される。かくして形成されたホログラフィーレンズの焦点長さは、空間フィルター26のピンホール及びガラスに取付けられた試料からの距離に等しい。

このようにしてホログラフィーレンズが形成されると、その焦点合せ能は、ホログラフィーレンズ、即ち、ガラスに取付けられた試料28を180°その中心を通って垂直軸の周りに回転させ、コリメーター処理レーザービーム38のみをそれを通過させることによって実証される。コリメーター処理レーザービームは、上に決定されるとおり、レンズの焦点長さに等しいホログラフィーレンズからの距離における点にビームを焦点合せするようにホログラフィーレンズによって回折される。

平行レンズ40のうち1つを適当な光学成分、例えば、発散レンズ又は何か他のコンプレックス光学成分で置換えることによって他のホログラフィー光学エレメントを同

様に製造することができる。上記のホログラフィービームエレメントは、安価に再生し、現在使用されている磨かれた成型されたエレメント、例えば、フレスネルレンズ、ヘッドライトレンズ等に代えることができる。

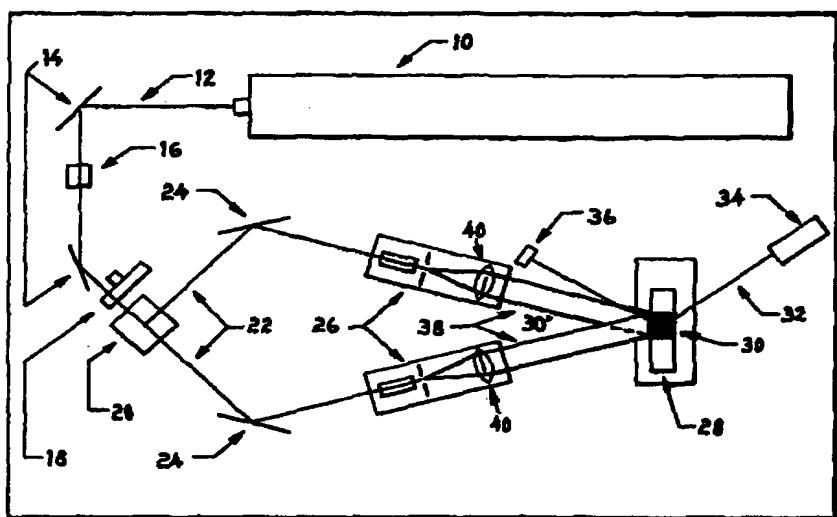
【図面の簡単な説明】

第1図は屈折率変調をホログラフィーによって決定する*

*のに使用される実験装置を例示する。

10:アルゴンイオンレーザー;12:レーザービーム;14:鏡;16:ビームエレベーター;18:アテネーター;20:ビームスプリッター;22:ビームセグメント;24:鏡;26:空間フィルター;40:コリメーター;30:回折格子ホログラム;28:試料;32:レーザービーム;36:検出器

【第1図】



フロントページの続き

(72)発明者 ウィリアム・カール・スマザーズ

アメリカ合衆国デラウェア州 (19707) ホ
ツケシン、オールドバブリックロード、ア
ール・ディー ナンバー2、ボックス103

(56)参考文献 特開 昭61-165784 (J P, A)

特開 昭53-15152 (J P, A)